

## ⑫ 公開特許公報(A) 平2-6657

⑤ Int. Cl.<sup>5</sup>

識別記号

庁内整理番号

④ 公開 平成2年(1990)1月10日

D 06 M 10/06  
C 08 J 5/06

CES

6845-4F  
8521-4L

D 06 M 10/00

G※

審査請求 未請求 請求項の数 7 (全4頁)

⑥ 発明の名称 高配向超高分子量ポリオレフィン製品、その製造方法およびその使用

② 特 願 昭63-248931

③ 出 願 昭63(1988)9月30日

優先権主張 ⑩ 1987年10月2日 ③ 西ドイツ(DE) ⑨ P 37 33 426.3

⑦ 発 明 者 マルティヌス・ヨハネ オランダ国6164、エイ・エイ・ゲリーン、ジヨス・クライ  
ス・ニコラス・ジャ ネンラン21番  
コブス⑦ 出 願 人 ダイニーマ・ヴィ・オ オランダ国6136、ジイ・エム・シッタールド、デイ・アー  
ー・エフ ル・ノレンスラン119番⑦ 代 理 人 弁理士 青山 葆 外1名  
最終頁に続く

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

高配向超高分子量ポリオレフィン製品、その製造方法およびその使用

## 2. 特許請求の範囲

(1) 600,000 g/モル(重量平均分子量)

以上の超高分子量を有する高延伸ポリオレフィンからなり、その表面をプラズマ処理した良好な湿潤性および接着性を有する、特に通常のマトリックス材料上の、特にフィラメント、ファイバー、ヤーン、ファブリックおよびフィルムである製品。

(2) ポリエチレン、特に線状ポリエチレンからなる特許請求の範囲第(1)項記載の製品。

(3) 超高分子量のポリオレフィンからなる高配向フィラメント、ファイバー、ファブリックおよびフィルムを、要すれば予備洗浄後にその表面をプラズマ処理することからなる特許請求の範囲第(1)または(2)項記載の製品の製造方法。

(4) 不活性ガスおよび/または反応性ガス、特に反応性ガスを用いて該プラズマ処理を行う特許

請求の範囲第(3)項記載の方法。

(5) 0.2~5 mmHg、特に約 1 mmHgの圧力下、5~10 KW/m<sup>2</sup>、特に15~50 KW/m<sup>2</sup>のエネルギー密度、特に室温において5秒~200秒の滞留時間で該プラズマ処理を行う特許請求の範囲第(3)または(4)項記載の方法。

(6) 湿潤性および接着性を改善するためにさらに化学処理を行う特許請求の範囲第(3)~(5)項いずれか1項記載の方法。

(7) 複合材料製造用の特許請求の範囲第(1)~(6)項いずれか1項記載の製品の使用。

## 3. 発明の詳細な説明

## 発明の分野

本発明は600,000 g/モル(重量平均分子量)以上の超高分子量を有する高延伸ポリオレフィンからなり、好な湿潤性および接着性を有することを特徴とする、特に通常のマトリックス材料上のフィラメント、ファイバー、ヤーン、ファブリックおよびフィルムである製品、これら製品の製造方法並びに複合材料の製造のためのそれらの使用

に関する。

#### 発明の背景

欧州特許EP-A 0 006 275号には、繊維をプラズマ処理することを特徴とする芳香族ポリアミド繊維の接着性の改善方法が開示された。この方法の欠点は、繊維の引張強さがプラズマ処理により減少することである。

欧州特許EP-A 0 062 491号には、従来のポリマーマトリックス内に強化材料が埋封され、該強化材料が300,000以下の分子量を有するポリオレフィンのフィラメントおよび繊維からなり得、そのマトリックス材料での接着性を改善するためにプラズマ処理を行う複合材料の製造方法が開示された。この場合も、プラズマ処理された強化材料の引張強さの減少が認められる。

#### 発明の開示

本発明の目的は、その引張強さを同時に減少させることなしに、特に通常のマトリックス材料上において、特にフィラメント、ファイバー、ヤーン、ファブリックおよびフィルムのようなポリオ

レフィンの製品の湿潤性および接着性を改善することである。

本発明は、600,000g/モル（重量平均分子量）以上の超高分子量を有する高配向のポリオレフィンからなる特にフィラメント、ファイバー、ヤーン、ファブリックおよびフィルムのような製品の表面にプラズマ処理を行うことによりこの目的を達成できる。

驚くべきことに、プラズマ処理された製品の引張強さは、高度の配向および超高分子量により非常に大きく、結果として減少しないため、本発明による製品は、従来のマトリックス材料を用いた複合材料の製造用の強化材料として非常に適している。

好ましくは、本発明の製品は、600,000～6,000,000g/モルおよびそれ以上の超高分子量を有するポリエチレン、特に線状ポリエチレンからなる。

本発明の製品は特にフィラメント、ファイバー、ヤーン、ファブリックおよびフィルムであり、こ

-3-

れらは、要すれば、高分子マトリックス材料、例えばフェノール樹脂、エポキシ樹脂、ビニルエステル樹脂、ポリエステル樹脂、アクリル酸樹脂等あるいはポリメチルメタクリレートのような熱可塑性樹脂マトリックス材料中にグラスファイバー、カーボンファイバー等のような他の従来の強化材料とともに強化材料として埋封されるような方法で複合材料の製造にとくに用いられる。本発明のプラズマ処理の結果、本発明のフィラメント、ファイバー等は引張強さの減少が生じず、マトリックス材料に対して良好な接着を示すため、その高い引張強さが充分に利用される。

本発明の高配向度の製品は、フィラメント、あるいはそれらから製造されるファイバー、ヤーンおよびファブリックの場合、フィラメントは特に20以上、好ましくは30以上の延伸比で延伸を行って製造されるが、フィルムは同様の延伸比で一軸または二軸延伸されるような方法で製造される。

高配向ポリオレフィンからなり、本発明により

プラズマ処理を行った製品は、好ましくは、超高分子量の特定のポリオレフィン、特にポリエチレンを溶媒に溶解し、該ポリオレフィンの溶解温度以上の温度で溶液を成形してフィラメントまたはテープを得、ゲル化または溶媒除去のために該フィラメントまたはテープを溶解温度以下に冷却し、次いで延伸することからなるいわゆるゲル化法により製造される。このようなフィラメントの製造方法は、例えば英国特許GB-A 2,042,414号および2,051,667号に開示されており、一方、超高分子量のポリオレフィンからの高配向、二軸延伸フィルムの製造は、例えば西独特許第3,724,434号に開示されている。

好ましくは、本発明の製品はポリエチレン、特に線状ポリエチレンからなり、これと共重合可能なプロピレン、ブチレン、ペンテン、ヘキサン、4-メチルペンタン、オクテン等のような1つ以上のアルケンを少量、好ましくは多くて5モル%含有できる。好ましくは、該ポリエチレンは1,000個の炭素原子当たり1～10、特に2～6

-4-

のメチルまたはエチル基を含有できる。しかしながら、前記のように、他のポリオレフィン、例えばホモポリマーおよびコポリマーを使用でき、該ポリオレフィンは少量の1つ以上のポリマー、特に1-アルケンポリマーも含有できる。

本発明によれば、フィラメントまたはそれらから製造された製品およびフィラメントは多孔性であつてもよく、この場合、これらは好ましくは $0.1 \sim 0.9 \text{ g/cm}^3$ の密度を有する。これらは、気孔が残るような方法でゲル化フィラメントまたはテープからの溶媒の蒸発をコントロールすることにより製造できる。

本発明の超高分子量の高配向ポリオレフィンからなるプラズマ処理された製品の製造方法は、所望により、予備洗浄後にこれらの製品の表面にプラズマ処理を行うことからなる。

予備洗浄は、例えば、その表面に付着したサイズ剤を除去し、プラズマ処理用に処理される製品の清浄な表面を可能にするのに役立つ溶媒処理からなる。

-7-

剤を用いる。例えば、このような化学処理は、プラズマ処理された製品を、例えばアクリル酸溶液のような前記の不飽和化合物の1つの溶液中に導入することにより行えるが、ガス相内で化学的後処理を行うこともできる。ポリオレフィンの接着性を改善するためのこのタイプの化学的方法は公知である。

有利な方法において、本発明方法を実施するため、ファイバー、ヤーンおよびファブリックが製造できるポリオレフィンフィラメントが用いられる。フィラメントのプラズマ処理用装置は欧州特許EP-A 0 006 275号に開示されている。この装置は各々1つの細い入口と出口または多くのこれら入口と出口からなり、該装置を通してフィラメントが連続して延伸され、その中でプラズマ処理をうける。しかしながら、フィラメントがプラズマチャンバの内部で循環し、その場合に所望の滞留時間により、任意の所望の数のループで曲げローラーのまわりに巻き取られる装置も使用できる。

-8-

該溶媒処理は不活性および/または反応性ガスを用いて行われ、該反応性ガスの使用が好ましい。不活性ガスとしては窒素およびヘリウムが挙げられ、反応性ガスとしては空気、二酸化炭素およびアンモニアが挙げられる。

好ましくは、 $0.2 \sim 5 \text{ mmHg}$ 、特に約 $1 \text{ mmHg}$ の圧力下、 $5 \sim 10 \text{ KW/m}^2$ 、特に $15 \sim 50 \text{ KW/m}^2$ のエネルギー密度、特に室温において5秒 $\sim$ 200秒の滞留時間でプラズマ処理を行う。

プラズマ処理の直後、プラズマ処理された製品の湿潤性および接着性を改善するため、該製品の表面に例えばカルボキシル基、ヒドロキシル基またはカルボニル基のような活性な基をさらに与える化学処理を行うことも有利である。このような処理は、例えばアクリル酸、アクリルアミド、マレイン酸、グリンジルメタクリレート、ヒドロキシエチルメタクリレート、イタコン酸、酢酸ビニル等のような不飽和化合物を用いて行うことができる。該不飽和化合物の重合を避けるため、この場合、好ましくは鉄(III)化合物のような重合抑

-8-

しかしながら、大きい面積のファブリックまたはフィルムをそれに相当するサイズのプラズマ処理装置内で処理することもできる。

強化材料として特に本発明のフィラメント、ファイバー、ヤーンおよびファブリックを用いて製造された複合材料から、特にテニスラケット、ゴルフクラブ等のスポーツ用品が製造でき、またこれらの複合材料を用いてヘルメット、ボート、防弾製品、高圧ホース等が製造できる。

以下、実施例により本発明をさらに具体的に説明する。

#### 実施例

約 $1.9 \times 10^6$ の分子量のポリエチレンの約400本のモノフィラメントからなり、 $2.4 \text{ GPa}$ の強度および $90 \text{ GPa}$ の弾性率を有する800 dtexのヤーンを、サイズ除去のため四塩化炭素中で洗浄する。

このヤーンを、次いで $1 \text{ mmHg}$ の圧力下、 $25^\circ\text{C}$ で、エアプラズマの作用によりエネルギー強度 $30 \text{ KW/m}^2$ で50秒間、プラズマ処理を行う。

-10-

このヤーンを用い、50体積%のヤーンおよび50体積%の樹脂(シェリング(Schering)社により製造されたオイレボックス(Eurepox)730(商標名)100部、および硬化剤(XE278)20部)からなる複合材料の試料を幅3mm、高さ4mm、長さ150mmで製造する。この試料を23℃で1/2時間、80℃で1時間充分に硬化させ、該試料を18mmの長さでカットし、その層間剪断強さを曲げ速度2mm/minで、ASTM法D2344(促進曲げ試験)により決定する。

比較のため、プラズマ処理を行っていないヤーンを用いて同様の試料を調整する。

プラズマ処理されたヤーンの場合の層間剪断強さは $30.6 \pm 0.7$ MPaであり、未処理のヤーンの場合は $12.9 \pm 0.8$ MPaである。

相当する引張強さは各々、 $2.5 \pm 0.15$ GPaおよび $2.4 \pm 0.05$ GPaである。

これらの値は、本発明のヤーンが未処理のヤーンの2倍の接着性を有し、引張強さは同じであることを示す。

-11-

# 第1頁の続き

⑥Int. Cl. <sup>5</sup>			識別記号	庁内整理番号
//	C 08 J	5/18	C E S 3 0 6	8720-4F
	B 29 C	71/04		6845-4F
	C 08 J	7/00		8720-4F
	D 01 F	6/04	Z	8720-4F
	C 08 L	23:04		6791-4L

⑦発明者   ヘンドリクス・ヨハネス・ジョゼフ・ルツテン   オランダ国6211、ビー・ビー・マーストリヒト、ツアーネンストラート17番

**PAT-NO:** JP402006657A  
**DOCUMENT-IDENTIFIER:** JP 02006657 A  
**TITLE:** ARTICLES OF HIGHLY ORIENTED  
POLYOLEFIN HAVING ULTRAHIGH  
MOLECULAR WEIGHT, ITS  
PRODUCTION AND ITS USE  
**PUBN-DATE:** January 10, 1990

**INVENTOR-INFORMATION:**

NAME	COUNTRY
JACOBS, MARTINUS J N	N/A
RUTTEN, HENDRIKUS J J	N/A

**ASSIGNEE-INFORMATION:**

NAME	COUNTRY
DYNEEMA VOF	N/A

**APPL-NO:** JP63248931  
**APPL-DATE:** September 30, 1988

**PRIORITY-DATA:** 873733426 (October 2, 1987)

**INT-CL (IPC):** D06M010/06 , C08J005/06 , C08J005/18 ,  
B29C071/04 , C08J007/00 , C08J007/00 ,  
D01F006/04

**ABSTRACT:**

**PURPOSE:** To obtain a reinforcing material for a composite

material having improved wetting property and adhesion property by subjecting ultrahigh mol.wt. highly oriented polyolefin filaments, fibers, fabrics or films to plasma surface treatment under specified conditions and further subjecting to chemical treatment.

CONSTITUTION: Filaments, fibers, fabrics, films or the like consisting of ultrahigh mol.wt. highly oriented polyethylene having  $\geq 600,000$  g/mol weight average mol.wt. are preliminarily cleaned and then subjected to plasma treatment under conditions of 0.5 to 2 mmHg pressure, preferably 1 mmHg, 5 to 10 kw/m<sup>2</sup> energy density, preferably 15 to 50 kw/m<sup>2</sup>, at room temp. for 5 to 200 sec by using inert gas and/or reactive gas, preferably using reactive gas. Further, the material is subjected to chemical treatment to improve the wetting property and adhesion property.

COPYRIGHT: (C)1990,JPO